

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Masato NISHIKAWA et al.

Docket No.

2003JP307

Serial No.
10/550,110Filing Date
September 19, 2005Examiner
EGWIM, Kelechi ChidiGroup Art Unit
1796Invention: **AUXILIARY FOR FORMING FINE PATTERN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**I hereby certify that this JP 2003-140363 A - 12 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on November 20, 2008
*(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Maria T. Sanchez".

*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note:** Each paper must have its own certificate of mailing.

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-140363

(P2003-140363A)

(43)公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51)Int.Cl.

G 0 3 F 7/40
7/039
7/20
7/26
H 0 1 L 21/027

識別記号

5 2 1
6 0 1
5 2 1
5 0 1

F I

C 0 3 F 7/40
7/039
7/20
7/26
H 0 1 L 21/30

5 2 1
6 0 1
5 2 1
5 0 1
5 0 2 V

チ-マコ-ト(参考)

2 H 0 2 5
2 H 0 9 6

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 12 頁)

(21)出願番号

特願2001-334177(P2001-334177)

(22)出願日

平成13年10月31日 (2001.10.31)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大学門真1006番地

(72)発明者 遠藤 政孝

大阪府門真市大学門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 笹子 勝

大阪府門真市大学門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 10007/931

弁理士 前田 弘 (外7名)

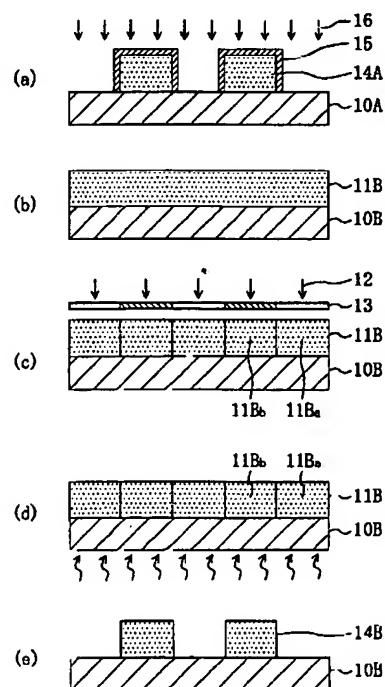
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 レジストパターンに電子線を照射してレジストパターンのサイズを正確に測定できるようにする。

【解決手段】 化学增幅型レジスト材料よりなるテスト用レジスト膜を形成した後、該テスト用レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、テスト用レジストパターン14Aを形成する。テスト用レジストパターン14Aの表面に水溶性膜15を形成した後、テスト用レジストパターン14Aのサイズを電子線16を用いて測定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、前記レジスト膜よりなるレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンの表面に水溶性膜を形成する工程と、前記水溶性膜が形成されている前記レジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 化学增幅型レジスト材料よりなるテスト用レジスト膜を形成する工程と、前記テスト用レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、前記テスト用レジスト膜よりなるテスト用レジストパターンを形成する工程と、前記テスト用レジストパターンの表面に水溶性膜を形成する工程と、前記水溶性膜が形成されている前記テスト用レジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程と、測定された前記サイズが許容範囲内であると判断されたときに、前記化学增幅型レジスト材料よりなる製品用レジスト膜を形成する工程と、前記製品用レジスト膜に対して、前記テスト用レジスト膜のときと同じ条件でパターン露光を行なって、前記製品用レジスト膜よりなる製品用レジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 前記水溶性膜は、ポリビニールアルコール、ポリビニールピロリドン又はポリスチレンスルフォン酸よりなることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【請求項4】 化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、前記レジスト膜よりなるレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンの表面に界面活性剤を付着させる工程と、前記界面活性剤が付着している前記レジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 化学增幅型レジスト材料よりなるテスト用レジスト膜を形成する工程と、前記テスト用レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、前記テスト用レジスト膜よりなるテスト用レジストパターンを形成する工程と、前記テスト用レジストパターンの表面に界面活性剤を付着させる工程と、前記界面活性剤が付着している前記テスト用レジストバ

ターンのサイズを電子線を用いて測定する工程と、測定された前記サイズが許容範囲内であると判断されたときに、前記化学增幅型レジスト材料よりなる製品用レジスト膜を形成する工程と、前記製品用レジスト膜に対して、前記テスト用レジスト膜のときと同じ条件でパターン露光を行なって、前記製品用レジスト膜よりなる製品用レジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 前記界面活性剤は、非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項5又は6に記載のパターン形成方法。

【請求項7】 化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、前記レジスト膜よりなるレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンの表面にフッ素を含むプラズマを照射する工程と、前記プラズマが照射された前記レジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 化学增幅型レジスト材料よりなるテスト用レジスト膜を形成する工程と、前記テスト用レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、前記テスト用レジスト膜よりなるテスト用レジストパターンを形成する工程と、前記テスト用レジストパターンの表面にフッ素を含むプラズマを照射する工程と、前記プラズマが照射された前記テスト用レジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程と、測定された前記サイズが許容範囲内であると判断されたときに、前記化学增幅型レジスト材料よりなる製品用レジスト膜を形成する工程と、前記製品用レジスト膜に対して、前記テスト用レジスト膜のときと同じ条件でパターン露光を行なって、前記製品用レジスト膜よりなる製品用レジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 前記化学增幅型レジスト材料は、メタクリル酸の誘導体、アクリル酸の誘導体、ノルボルネン-無水マレイン酸の誘導体及びノルボルネンの誘導体のうちの少なくとも1つの誘導体が結合してなるベース樹脂を有していることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パターン形成方法に関し、特に、化学增幅型レジスト材料よりなるレジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程を備

えるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路装置のプロセスにおいては、半導体集積回路の大集積化及び半導体素子の微細化に伴って、リソグラフィ技術により形成されるレジストパターンのサイズ（パターン幅）の一層の微細化が図られている。

【0003】そこで、レジスト材料として、解像性及び

ポリ((2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)-(γ-ブチロラクトンメタクリレート)) (但し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート: γ-ブチロラクトンメタクリレート=50mol% : 50mol%) (ベース樹脂) 1.0 g
トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタンスルфон酸(酸発生剤)
..... 0.03 g
アロビレンギリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 4.0 g

【0007】次に、図7(a)に示すように、基板1の上に前記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.5 μmの厚さを持つレジスト膜2を形成した後、図7(b)に示すように、レジスト膜2に対して所望のパターンを有するフォトマスク3を介して、開口数: N Aが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光4を照射してパターン露光を行なう。

【0008】次に、図7(c)に示すように、基板1をホットプレート(図示は省略している)により115°Cの温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜2に対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0009】次に、レジスト膜2に対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドよりなるアルカリ性現像液により現像を行なうと、図8(a)に示すように、レジスト膜2の未露光部2bからなり、0.13 μmのパターン幅を有するレジストパターン5が得られる。

【0010】次に、図8(b)に示すように、レジストパターン5に対して、電子線測長装置(加速電圧: 2keV)から出射された電子線6を照射してレジストパターン5のサイズ(ライン幅の寸法)を測定する。

【0011】次に、測定されたサイズが許容範囲内であると判断されたときに、前記化学增幅型レジスト材料よりなる製品用レジストパターンを形成する。

【0012】一方、測定されたサイズが許容範囲外であると判断されたときには、露光条件及び現像条件等を変化させて再びレジストパターンを形成した後、前記と同様の方法によりレジストパターンのサイズを測定する。このような工程を測定されたサイズが許容範囲内であると判断されるまで行なう。

感度に優れた化学增幅型レジスト材料を用いることが一般的になってきている。

【0004】以下、化学增幅型レジスト材料を用いる従来のパターン形成方法について、図7(a)～(c)及び図8(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0005】まず、以下の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0006】

ポリ((2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)-(γ-ブチロラクトンメタクリレート)) (但し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート: γ-ブチロラクトンメタクリレート=50mol% : 50mol%) (ベース樹脂) 1.0 g
トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタンスルfon酸(酸発生剤)
..... 0.03 g
アロビレンギリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 4.0 g

【0013】

【発明が解決しようとする課題】ところが、図8(b)に示すように、レジストパターン5に電子線6を照射してレジストパターン5のライン幅、ホール径又は溝幅等のサイズを測定すると、図8(c)に示すように、レジストパターン5がシュリンクしてしまうため、レジストパターン5のサイズを正確に測定できないという問題が発生する。レジストパターン5に電子線6を60秒間照射する場合には、レジストパターン5のライン幅は10%程度縮小してしまう。

【0014】このように、レジストパターンのサイズを正確に測定できない場合には、露光条件又は現像条件等を的確に設定することができず、半導体装置のリソグラフィ工程における歩留まりが低下してしまうという問題が発生する。

【0015】前記に鑑み、本発明は、レジストパターンに電子線を照射してレジストパターンのライン幅、ホール径又は溝幅等のサイズを正確に測定できるようにすることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本発明に係る第1のパターン形成方法は、化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、レジスト膜よりなるレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンの表面に水溶性膜を形成する工程と、水溶性膜が形成されているレジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程とを備えている。

【0017】第1のパターン形成方法によると、表面に水溶性膜が形成されているレジストパターンに対して電子線を照射するため、水溶性膜がレジストパターンに対する電子線の照射量(レジストパターンの感応)を低減するので、レジストパターンのシュリンクを抑制することができ、これによって、レジストパターンのサイズを正確に測定することができる。

【0018】本発明に係る第2のパターン形成方法は、

化学増幅型レジスト材料よりなるテスト用レジスト膜を形成する工程と、テスト用レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、テスト用レジスト膜よりなるテスト用レジストパターンを形成する工程と、テスト用レジストパターンの表面に水溶性膜を形成する工程と、水溶性膜が形成されているテスト用レジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程と、測定されたサイズが許容範囲内であると判断されたときに、化学増幅型レジスト材料よりなる製品用レジスト膜を形成する工程と、製品用レジスト膜に対して、テスト用レジスト膜のときと同じ条件でパターン露光を行なって、製品用レジスト膜よりなる製品用レジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0019】第2のパターン形成方法によると、表面に水溶性膜が形成されているテスト用レジストパターンに対して電子線を照射するため、水溶性膜がテスト用レジストパターンに対する電子線の照射量（テスト用レジストパターンの感応）を低減するので、テスト用レジストパターンのシュリンクを抑制することができる。このため、テスト用レジストパターンのサイズを正確に測定できるので、製品用レジストパターンの歩留まりが向上する。

【0020】第1又は第2のパターン形成方法において、水溶性膜は、ポリビニールアルコール、ポリビニルピロリドン又はポリスチレンスルфон酸よりなることが好ましい。

【0021】これらの水溶性膜は電荷を含んでいないので、レジストパターン又はテスト用レジストパターンのシュリンクをより抑制することができる。

【0022】本発明に係る第3のパターン形成方法は、化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、レジスト膜よりなるレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンの表面に界面活性剤を付着させる工程と、界面活性剤が付着しているレジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程とを備えている。

【0023】第3のパターン形成方法によると、表面に界面活性剤が付着しているレジストパターンに対して電子線を照射するため、界面活性剤がレジストパターンに対する電子線の照射量（レジストパターンの感応）を低減するので、レジストパターンのシュリンクを抑制することができ、これによって、レジストパターンのサイズを正確に測定することができる。

【0024】本発明に係る第4のパターン形成方法は、化学増幅型レジスト材料よりなるテスト用レジスト膜を形成する工程と、テスト用レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、テスト用レジスト膜よりなるテスト用レジストパターンを形成する工程と、テスト用レジストパターンの表面に界面活性剤を付着させる工程

と、界面活性剤が付着しているテスト用レジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程と、測定されたサイズが許容範囲内であると判断されたときに、化学増幅型レジスト材料よりなる製品用レジスト膜を形成する工程と、製品用レジスト膜に対して、テスト用レジスト膜のときと同じ条件でパターン露光を行なって、製品用レジスト膜よりなる製品用レジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0025】第4のパターン形成方法によると、表面に界面活性剤が形成されているテスト用レジストパターンに対して電子線を照射するため、界面活性剤がテスト用レジストパターンに対する電子線の照射量（テスト用レジストパターンの感応）を低減するので、テスト用レジストパターンのシュリンクを抑制することができる。このため、テスト用レジストパターンのサイズを正確に測定できるので、製品用レジストパターンの歩留まりが向上する。

【0026】第3又は第4のパターン形成方法において、界面活性剤は、非イオン性界面活性剤であることが好ましい。

【0027】このように、電荷を含んでいない界面活性剤を用いると、レジストパターン又はテスト用レジストパターンのシュリンクをより抑制することができる。

【0028】本発明に係る第5のパターン形成方法は、化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、レジスト膜よりなるレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンの表面にフッ素を含むプラズマを照射する工程と、プラズマが照射されたレジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程とを備えている。

【0029】第5のパターン形成方法によると、表面にフッ素を含むプラズマが照射されたレジストパターンに対して電子線を照射するため、フッ素がレジストパターンに対する電子線の照射量（レジストパターンの感応）を低減するので、レジストパターンのシュリンクを抑制することができ、これによって、レジストパターンのサイズを正確に測定することができる。

【0030】本発明に係る第6のパターン形成方法は、化学増幅型レジスト材料よりなるテスト用レジスト膜を形成する工程と、テスト用レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、テスト用レジスト膜よりなるテスト用レジストパターンを形成する工程と、テスト用レジストパターンの表面にフッ素を含むプラズマを照射する工程と、プラズマが照射されたテスト用レジストパターンのサイズを電子線を用いて測定する工程と、測定されたサイズが許容範囲内であると判断されたときに、化学増幅型レジスト材料よりなる製品用レジスト膜を形成する工程と、製品用レジスト膜に対して、テスト用レジスト膜のときと同じ条件でパターン露光を行なって、

製品用レジスト膜よりなる製品用レジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0031】第6のパターン形成方法によると、表面にフッ素を含むプラズマが照射されたテスト用レジストパターンに対して電子線を照射するため、フッ素がテスト用レジストパターンに対する電子線の照射量（テスト用レジストパターンの感応）を低減するので、テスト用レジストパターンのシクリングを抑制することができる。このため、テスト用レジストパターンのサイズを正確に測定できるので、製品用レジストパターンの歩留まりが向上する。

【0032】第1～第6のパターン形成方法において、化学增幅型レジスト材料は、メタクリル酸の誘導体、アクリル酸の誘導体、ノルボルネー無水マレイン酸の誘導体及びノルボルネンの誘導体のうちの少なくとも1つの誘導体が結合してなるベース樹脂を有していることが

ポリ((2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)-(γ-ブチロラクトンメタクリレート)) (但し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート: γ-ブチロラクトンメタクリレート=50mol% : 50mol%) (ベース樹脂) 1. 0 g
トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタンスルfonyl酸(酸発生剤) 0. 03 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 4. 0 g

【0037】次に、図1(a)に示すように、テスト用基板10Aの上に前記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.5μmの厚さを持つテスト用レジスト膜11Aを形成した後、図1(b)に示すように、テスト用レジスト膜11Aに、開口数: NAが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光12を所望のパターンを有するフォトマスク13を介して照射してパターン露光を行なう。

【0038】次に、図1(c)に示すように、テスト用基板10Aをホットプレート(図示は省略している)により110℃の温度下で90秒間加熱することにより、テスト用レジスト膜11Aに対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、テスト用レジスト膜11Aの露光部11A_aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、テスト用レジスト膜11Aの未露光部11A_bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0039】次に、テスト用レジスト膜11Aに対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドよりなるアルカリ性現像液により現像を行なうと、図1(d)に示すように、テスト用レジスト膜11Aの未露光部11A_bからなり、0.13μmのパターン幅を有するテスト用レジストパターン14Aが得られる。

【0040】次に、図1(e)に示すように、テスト用レジストパターン14Aの表面にポリビニールアルコールよりなる水溶性膜15を形成した後、図2(a)に示

好ましい。

【0033】メタクリル酸の誘導体、アクリル酸の誘導体、ノルボルネー無水マレイン酸の誘導体及びノルボルネンの誘導体のうちの少なくとも1つの誘導体が結合してなるベース樹脂を有する化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜は電子線が照射されたときのシクリング量が特に大きいため、第1～第6のパターン形成方法を用いるときの効果が大きい。

【0034】

【発明の実施の形態】(第1の実施形態)以下、第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)～(c)及び図2(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0035】まず、以下の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0036】

すように、水溶性膜15が形成されているテスト用レジストパターン14Aに対して、電子線測長装置(加速電圧: 2keV)から出射された電子線16を照射して、テスト用レジストパターン14Aのサイズ(ライン幅の寸法)を測定する。

【0041】測定されたサイズが許容範囲外であると判断されたときには、露光条件及び現像条件等を変化させて再びテスト用レジストパターンを形成し、前記と同様の方法によりテスト用レジストパターンのサイズを測定する。このような工程を測定されたサイズが許容範囲内であると判断されるまで行なう。

【0042】測定されたサイズが許容範囲内であると判断されたときには、図2(b)に示すように、製品用基板10Bの上に前記化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.5μmの厚さを持つ製品用レジスト膜11Bパターンを形成する。

【0043】次に、図2(c)に示すように、製品用レジスト膜11Bに、開口数: NAが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光12を所望のパターンを有するフォトマスク13を介して照射してパターン露光を行なう。

【0044】次に、図2(d)に示すように、製品用基板10Bをホットプレート(図示は省略している)により110℃の温度下で90秒間加熱することにより、製品用レジスト膜11Bに対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、製品用レジスト膜11Bの露光部11B_aはアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、製品用レジスト膜11Bの未露光部11B_b

はアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0045】次に、製品用レジスト膜11Bに対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドよりなるアルカリ性現像液により現像を行なうと、図2(e)に示すように、製品用レジスト膜11Bの未露光部11B_bからなり、0.13μmのパターン幅を有する製品用レジストパターン14Bが得られる。

【0046】第1の実施形態によると、表面に水溶性膜15が形成されているテスト用レジストパターン14Aに対して電子線16を照射して、テスト用レジストパターン14Aのサイズを測定するため、テスト用レジストパターン14Aは殆どシクリングしないので、テスト用レジストパターン14Aのサイズを正確に測定することができる。

【0047】表面に水溶性膜15が形成されているテスト用レジストパターン14Aに対して電子線16を420秒間照射する実験を行なったところ、テスト用レジストパターン14Aは殆どシクリングしなかった。

【0048】尚、電子線16を用いてサイズを測定した後に、テスト用レジストパターン14Aの表面に形成されている水溶性膜15を純水よりなるリンス液を用いて除去すると、テスト用レジストパターン14Aは製品用レジストパターン14Bになる。

【0049】また、水溶性膜15の材料として、ポリビニールアルコールに代えて、ポリビニールピロリドン又はポリスチレンスルフォン酸等を用いてもよい。

【0050】これらの材料よりなる水溶性膜15は、電荷を含んでいないので、テスト用レジストパターン14Aのシクリングをより抑制することができる。よりなることが好ましい。

【0051】(第2の実施形態)以下、第2の実施形態に係るパターン形成方法について、図3(a)～(c)及び図4(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0052】まず、図3(a)に示すように、テスト用基板10Aの上に、第1の実施形態と同じ化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.5μmの厚さを持つテスト用レジスト膜21Aを形成した後、図3(b)に示すように、テスト用レジスト膜21Aに、開口数:NAが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光22を所望のパターンを有するフォトマスク23を介して照射してパターン露光を行なう。

【0053】次に、図3(c)に示すように、テスト用基板20Aをホットプレート(図示は省略している)により110℃の温度下で90秒間加熱することにより、テスト用レジスト膜21Aに対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、テスト用レジスト膜21Bの露光部21A_bはアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、テスト用レジスト膜21Bの未露光部21B_bはアルカリ性現像液に対して難溶性のまま

である。

【0054】次に、テスト用レジスト膜21Aに対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドよりなるアルカリ性現像液により現像を行なうと、図3(d)に示すように、テスト用レジスト膜21Aの未露光部21A_bからなり、0.13μmのパターン幅を有するテスト用レジストパターン24Aが得られる。

【0055】次に、図3(e)に示すように、テスト用レジストパターン24Aの表面に、例えばオクチルフェニルポリオキシエチレンエーテルよりなる界面活性剤をパドル(puddle)により付着させて界面活性剤層25を形成した後、図4(a)に示すように、界面活性剤層25が形成されているテスト用レジストパターン24Aに対して、電子線測長装置(加速電圧:2keV)から出射された電子線26を照射して、テスト用レジストパターン24Aのサイズ(ライン幅の寸法)を測定する。

【0056】第1の実施形態と同様、測定されたサイズが許容範囲内であると判断されるまで、テスト用レジストパターン24Aの形成工程を繰り返し行なう。

【0057】次に、測定されたサイズが許容範囲内であると判断されたときには、図4(b)に示すように、製品用基板20Bの上に前記化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.5μmの厚さを持つ製品用レジスト膜21Bを形成した後、図4(c)に示すように、製品用レジスト膜21Bに、開口数:NAが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光22を所望のパターンを有するフォトマスク23を介して照射してパターン露光を行なう。

【0058】次に、図4(d)に示すように、製品用基板20Bをホットプレート(図示は省略している)により110℃の温度下で90秒間加熱することにより、製品用レジスト膜21Bに対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、製品用レジスト膜21Bの露光部21B_bはアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、製品用レジスト膜21Bの未露光部21B_bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0059】次に、製品用レジスト膜21Bに対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドよりなるアルカリ性現像液により現像を行なうと、図4(e)に示すように、製品用レジスト膜21Bの未露光部21B_bからなり、0.13μmのパターン幅を有する製品用レジストパターン24Bが得られる。

【0060】第2の実施形態によると、表面に界面活性剤層25が形成されているテスト用レジストパターン24Aに対して電子線26を照射して、テスト用レジストパターン24Aのサイズを測定するため、テスト用レジストパターン24Aは殆どシクリングしないので、テスト用レジストパターン24Aのサイズを正確に測定することができる。

【0061】表面に界面活性剤層25が形成されているテスト用レジストパターン24Aに対して電子線26を300秒間照射する実験を行なったところ、テスト用レジストパターン24Aは殆どシュリンクしなかった。

【0062】尚、電子線26を用いてサイズを測定した後に、テスト用レジストパターン14Aの表面に形成されている界面活性剤層25を純水よりなる rins 液により除去すると、テスト用レジストパターン24Aは製品用レジストパターン24Bになるが、第2の実施形態においては、テスト用レジストパターン14Aの表面に形成されている界面活性剤層25を除去しなくても、テスト用レジストパターン24Aを製品用レジストパターン24Bとして用いることができる。

【0063】また、第2の実施形態においては、界面活性剤として、非イオン性界面活性剤であるオクチルフェニルポリオキシエチレンエーテルを用いたが、これに代えて、非イオン性界面活性剤である、ノニルフェノールエトキシレート、ラウリルポリオキシエチレンエーテル若しくはセチルポリオキシエチレンエーテル等のオキシアルキルエーテルを用いたり、陽イオン性界面活性剤であるベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム若しくは塩化ベンザルコニウム等を用いたり、又は陰イオン性界面活性剤であるラウリル硫酸アンモニウム等を用いてもよい。もっとも、非イオン性界面活性剤は、電荷を含まないので、テスト用レジストパターン24Aのシュリンクをより効果的に抑制することができる。

【0064】(第3の実施形態)以下、第3の実施形態に係るパターン形成方法について、図5(a)～(c)及び図6(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0065】まず、図5(a)に示すように、テスト用基板30Aの上に、第1の実施形態と同じ化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.5μmの厚さを持つテスト用レジスト膜31Aを形成した後、図5(b)に示すように、テスト用レジスト膜31Aに、開口数:NAが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光32を所望のパターンを有するフォトマスク33を介して照射してパターン露光を行なう。

【0066】次に、図5(c)に示すように、テスト用基板30Aをホットプレート(図示は省略している)により110℃の温度下で90秒間加熱することにより、テスト用レジスト膜31Aに対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、テスト用レジスト膜31Aの露光部31A_bはアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、テスト用レジスト膜31Aの未露光部31A_bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0067】次に、テスト用レジスト膜31Aに対し

て、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドよりなるアルカリ性現像液により現像を行なうと、図5(d)に示すように、テスト用レジスト膜31Aの未露光部31A_bからなり、0.13μmのパターン幅を有するテスト用レジストパターン34Aが得られる。

【0068】次に、図5(e)に示すように、テスト用レジストパターン34Aの表面にフッ素を含むプラズマを照射してプラズマ処理層35を形成する。プラズマ処理の一例としては、1.33Paに減圧されたチャンバー内にCHF₃ガスを導入すると共にチャンバー内に50Wの高周波電力を印加してCHF₃ガスよりなりフッ素を含むプラズマを生成し、テスト用レジストパターン34Aの表面にフッ素を含むプラズマを15秒間照射する方法が挙げられる。

【0069】次に、図6(a)に示すように、プラズマ処理層35が形成されているテスト用レジストパターン34Aに対して、電子線測長装置(加速電圧:5keV)から出射された電子線36を照射して、テスト用レジストパターン34Aのサイズ(ライン幅の寸法)を測定する。

【0070】第1の実施形態と同様、測定されたサイズが許容範囲内であると判断されるまで、テスト用レジストパターン34Aの形成工程を繰り返し行なう。

【0071】次に、測定されたサイズが許容範囲内であると判断されたときには、図6(b)に示すように、製品用基板30Bの上に前記化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.5μmの厚さを持つ製品用レジスト膜31Bを形成した後、図6(c)に示すように、製品用レジスト膜31Bに、開口数:NAが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光32を所望のパターンを有するフォトマスク33を介して照射してパターン露光を行なう。

【0072】次に、図6(d)に示すように、製品用基板30Bをホットプレート(図示は省略している)により110℃の温度下で90秒間加熱することにより、製品用レジスト膜31Bに対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、製品用レジスト膜31Bの露光部31B_bはアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、製品用レジスト膜31Bの未露光部31B_bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0073】次に、製品用レジスト膜31Bに対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドよりなるアルカリ性現像液により現像を行なうと、図6(e)に示すように、製品用レジスト膜31Bの未露光部31B_bからなり、0.13μmのパターン幅を有する製品用レジストパターン34Bが得られる。

【0074】第3の実施形態によると、フッ素を含むプラズマが照射されたテスト用レジストパターン34Aに対して電子線36を照射して、テスト用レジストバ-

ン34Aのサイズを測定するため、テスト用レジストパターン34Aは殆どシュリンクしないので、テスト用レジストパターン34Aのサイズを正確に測定することができる。

【0075】フッ素を含むプラズマが照射されたテスト用レジストパターン34Aに対して電子線36を360秒間照射する実験を行なったところ、テスト用レジストパターン34Aは殆どシュリンクしなかった。

【0076】尚、第3の実施形態においては、テスト用レジストパターン34Aの表面に形成されているプラズマ処理層35を除去しなくとも、テスト用レジストパターン34Aを製品用レジストパターン34Bとして用いることができる。

【0077】また、フッ素を含むプラズマを生成するためのガス（プラズマ種）としては、CHF₃ガスに代えて、CH₂F₂ガス、CH₃Fガス、CF₄ガス、C₂H₆ガス、C₃F₆ガス等を用いてもよい。

【0078】また、第1～第3の実施形態において用いる化学增幅型レジスト材料の種類は特に問わないが、化学增幅型レジスト材料が、メタクリル酸の誘導体、アクリル酸の誘導体及びノルボルネン-無水マレイン酸の誘導体のうちの少なくとも1つの誘導体が結合してなるベース樹脂を含んでいる場合、レジストパターンのシュリンク量は特に多くなるので、本件発明の効果が顕著に現われる。

【0079】以下、本件発明の効果が顕著に現われるベース樹脂を構成する、誘導体及び誘導体のポリマーを列記する。

【0080】(a) メタクリル酸の誘導体の例

- 2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート
- 2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート
- メバロニックラクトンメタクリレート
- ジ-ブチロラクトンメタクリレート

【0081】(b) アクリル酸の誘導体の例

- 2-メチル-2-アダマンチルアクリレート
- 2-エチル-2-アダマンチルアクリレート
- メバロニックラクトンアクリレート
- ジ-ブチロラクトンアクリレート

【0082】(c) ノルボルネン誘導体の例

- 5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート
- 5-t-ブチルオキシカルボニルノルボルネン-5-カルボキシレート
- 5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール
- ノルボルネン-5-カルボキシレート
- ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール
- ノルボルネン

【0083】(d) ノルボルネン-無水マレイン酸の誘導体の例

- 5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート-無水マレイン酸
- 5-t-ブチルオキシカルボニルノルボルネン-5-カルボキシレート-無水マレイン酸
- 5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール-無水マレイン酸
- ノルボルネン-5-カルボキシレート-無水マレイン酸
- ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール-無水マレイン酸
- ノルボルネン-無水マレイン酸

【0084】(e) メタクリル酸の誘導体を含むポリマーの例

- ポリ((2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート)-(メバロニックラクトンメタクリレート)) (但し、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート：メバロニックラクトンメタクリレート=50mol% : 50mol%)

【0085】(f) アクリル酸の誘導体を含むポリマーの例

- ポリ((2-エチル-2-アダマンタンアクリレート)-(ジ-ブチロラクトンアクリレート)) (但し、2-エチル-2-アダマンタンアクリレート：ジ-ブチロラクトンアクリレート=50mol% : 50mol%)

【0086】(g) アクリル酸の誘導体及びメタクリル酸の誘導体を含むポリマーの例

- ポリ((2-エチル-2-アダマンタンアクリレート)-(ジ-ブチロラクトンメタクリレート)) (但し、2-エチル-2-アダマンタンアクリレート：ジ-ブチロラクトンメタクリレート=50mol% : 50mol%)

【0087】(h) ノルボルネン誘導体を含むポリマーの例

- ポリ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート)-(ノルボルネン-5-カルボキシレート)) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート：ノルボルネン-5-カルボキシレート=40mol% : 60mol%)
- ポリ((5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)-(ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール：ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール=35mol% : 65mol%)

【0088】(i) ノルボルネン-無水マレインの酸誘導体を含むポリマーの例

- ポリ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート：無水マレイン酸=50mol% : 50mol%)

- ポリ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート)-(ノルボルネン-5-カルボキシレート)-(無水マレ

イン酸) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: ノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸 = 40mol% : 10mol% : 50mol%)

○ ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール) - (無水マレイン酸)) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール: 無水マレイン酸 = 50mol% : 50mol%)

○ ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール) - (ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール) - (無水マレイン酸)) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール: ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール: 無水マレイン酸 = 35mol% : 15mol% : 50mol%)

【0089】(j) ノルボルネン-無水マレイン酸の誘導体及びメタクリル酸の誘導体を含むポリマーの例

○ ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) - (2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート) - (γ -ブチロラクトンメタクリレート)) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸: 2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート: γ -ブチロラクトンメタクリレート = 25mol% : 25mol% : 30mol% : 20mol%)

○ ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) - (γ -ブチロラクトンメタクリレート)) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸: γ -ブチロラクトンメタクリレート = 40mol% : 40mol% : 20mol%)

【0090】(k) ノルボルネン-無水マレイン酸の誘導体及びアクリル酸の誘導体を含むポリマーの例

○ ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) - (2-エチル-2-アダマンタンアクリレート) - (メバロニックラクトンアクリレート)) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸: 2-エチル-2-アダマンタンアクリレート: メバロニックラクトンアクリレート = 25mol% : 25mol% : 35mol% : 15mol%)

○ ポリ ((5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート) - (無水マレイン酸) - ((メバロニックラクトンアクリレート)) (但し、5-t-ブチルノルボルネン-5-カルボキシレート: 無水マレイン酸: メバロニックラクトンアクリレート = 40mol% : 40mol% : 20mol%)

【0091】

【発明の効果】第1又は第2のパターン形成方法によると、表面に水溶性膜が形成されているレジストパターン(テスト用レジストパターン)に電子線を照射するため、水溶性膜がレジストパターン(テスト用レジストパターン)に対する電子線の照射量を低減するので、レジストパターン(テスト用レジストパターン)のシュリンクを抑制することができる。

【0092】第3又は第4のパターン形成方法によると、表面に界面活性剤が付着しているレジストパターン(テスト用レジストパターン)に電子線を照射するため、界面活性剤がレジストパターン(テスト用レジストパターン)に対する電子線の照射量を低減するので、レジストパターン(テスト用レジストパターン)のシュリンクを抑制することができる。

【0093】第5又は第6のパターン形成方法によると、表面にフッ素を含むプラズマが照射されたレジストパターン(テスト用レジストパターン)に電子線を照射するため、フッ素がレジストパターン(テスト用レジストパターン)に対する電子線の照射量を低減するので、レジストパターン(テスト用レジストパターン)のシュリンクを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(e)は第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】(a)～(e)は第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】(a)～(e)は第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】(a)～(e)は第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図5】(a)～(e)は第3の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図6】(a)～(e)は第3の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図7】(a)～(c)は従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図8】(a)～(c)は従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

10A テスト用基板

10B 製品用基板

11A テスト用レジスト膜

11A_a テスト用レジスト膜の露光部

11A_b テスト用レジスト膜の未露光部

11B 製品用レジスト膜

11B_a 製品用レジスト膜の露光部

11B_b 製品用レジスト膜の未露光部

12 ArFエキシマレーザ光

13 フオトマスク

14A テスト用レジストパターン

14B 製品用レジストパターン

15 水溶性膜

16 電子線

20A テスト用基板

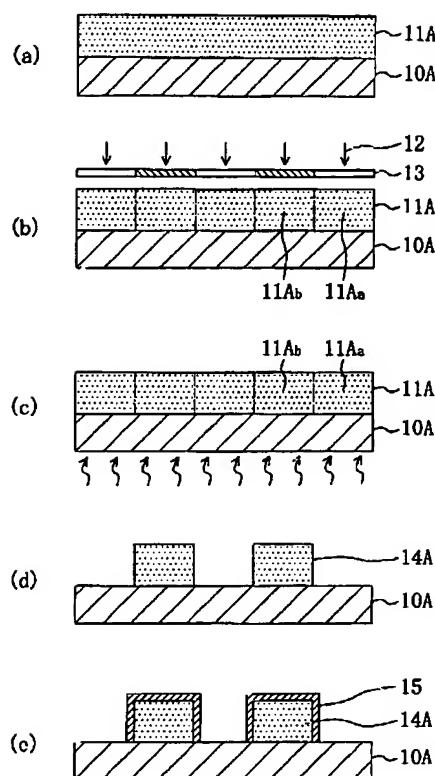
20B 製品用基板

21A テスト用レジスト膜

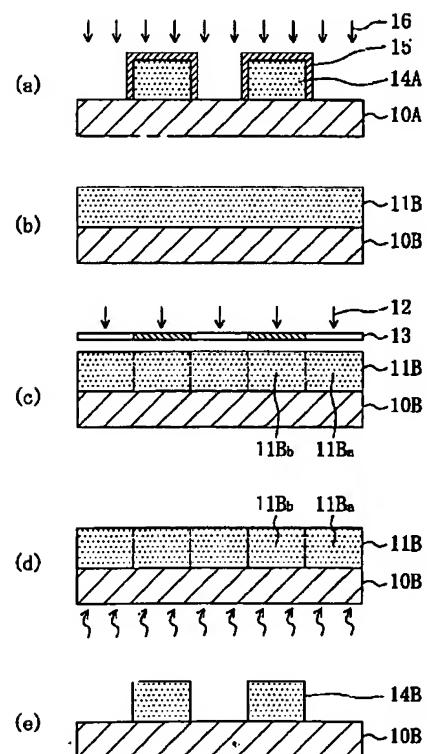
21 A_a テスト用レジスト膜の露光部
 21 A_b テスト用レジスト膜の未露光部
 21 B 製品用レジスト膜
 21 B_a 製品用レジスト膜の露光部
 21 B_b 製品用レジスト膜の未露光部
 22 ArFエキシマレーザ光
 23 フォトマスク
 24 A テスト用レジストパターン
 24 B 製品用レジストパターン
 25 界面活性剤層
 26 電子線
 30 A テスト用基板
 30 B 製品用基板

31 A テスト用レジスト膜
 31 A_a テスト用レジスト膜の露光部
 31 A_b テスト用レジスト膜の未露光部
 31 B 製品用レジスト膜
 31 B_a 製品用レジスト膜の露光部
 31 B_b 製品用レジスト膜の未露光部
 32 ArFエキシマレーザ光
 33 フォトマスク
 34 A テスト用レジストパターン
 34 B 製品用レジストパターン
 35 プラズマ処理層
 36 電子線

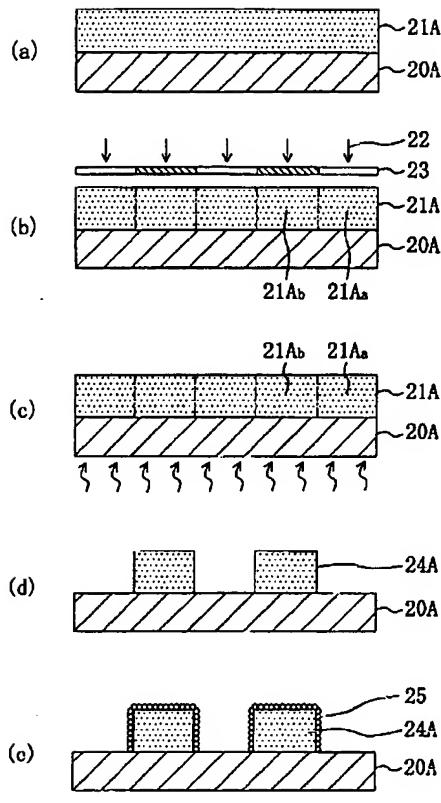
【図1】



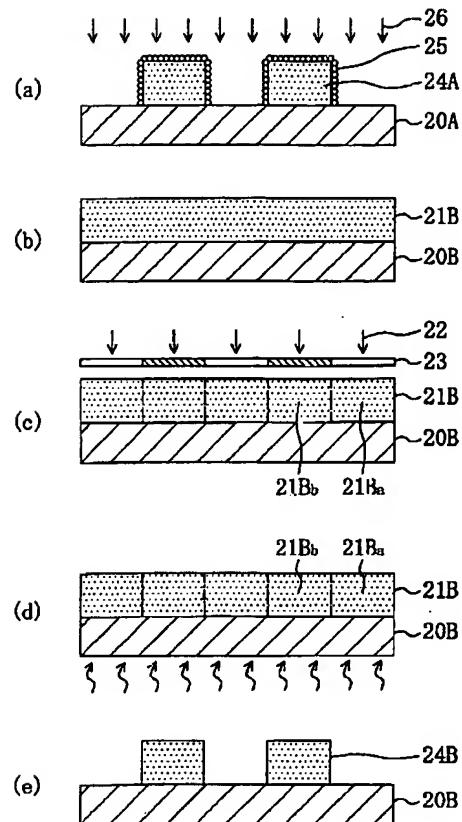
【図2】



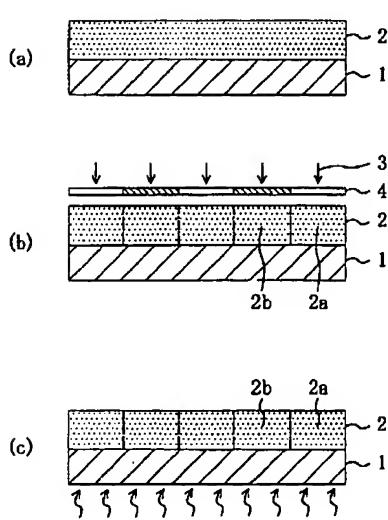
【図3】



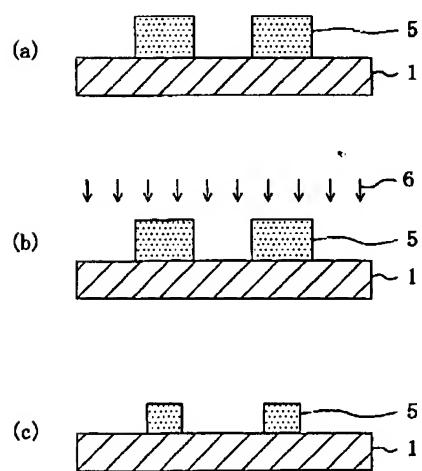
【図4】



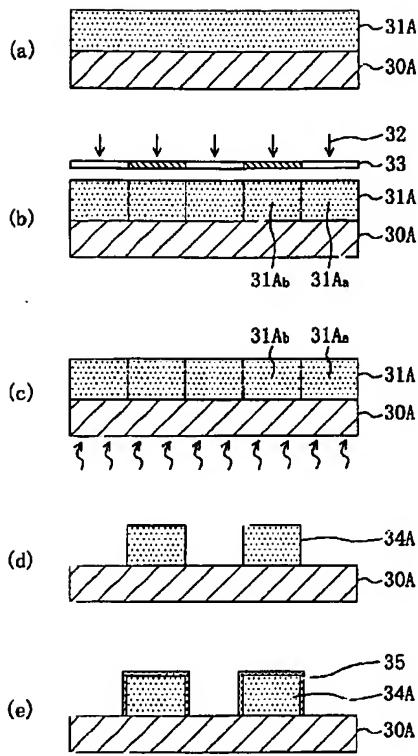
【図7】



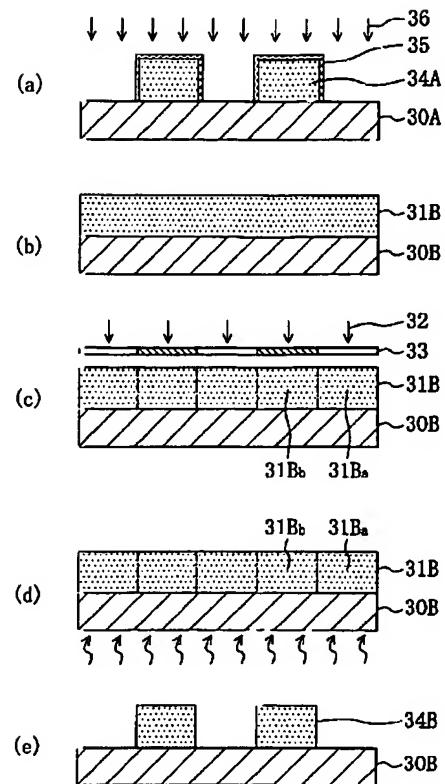
【図8】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考)
 2H025 AA02 AB16 AC08 AD03 BE00
 BE10 BG00 CB08 CB10 CB14
 CB41 FA39
 2H096 AA25 BA11 EA05 EA23 HA30
 LA17 LA30